BEITRÄGE ZUR KENNTNIS

DER

JODOSO- JODO- UND JODONIUMVERBINDUNGEN

DES

m-JODNITROBENZOLS UND DES m-JODACETANILIDS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

E. HJALMAR WIKANDER

AUS

TIERP (SCHWEDEN).

ACAD. LIBRARY BASEL

FREIBURG i. Br. 1899.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN'S NACHF.
U. HOCHREUTHER.

Seinen teuren Eltern

in

Dankbarkeit und Liebe

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Die Jodidchloride wurden im Jahre 1885 von Willgerodt dargestellt.

Die ersten Mitteilungen hierüber sind im „Tageblatt für Naturforscher und Aerzte 58. Versammlung zu Strassburg 1885 Seite 115“ und im

„Journal für praktische Chemie 33.154“ zu finden.

V. Meyer stellte im Jahre 1892 die erste Jodosoverbindung, die o-Jodosobenzöesäure dar. Er bekam diese Verbindung aus der o-Jodbenzöesäure mit Salpetersäure, die alsdann zeigte, dass sie in einer Jodkaliumlösung Jod ausschied. Er benützte diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung des aktiven Sauerstoffs durch Titrieren mit Natriumthiosulfat. B. B. XXV. 2632.

Die reinen Jodoso-Kohlenwasserstoffe wurden von Willgerodt im Jahre 1892 B. B. XXV. 3495 erhalten.

Die erste derartige Verbindung war das Jodosobenzol, das er aus dem entsprechenden Jodidchlorid mit Natronlauge erhielt.

Die Jodoverbindungen betreffend, so wurden diese von Willgerodt dargestellt, indem er das Jodosobenzol längere Zeit schwach erhitzte. B. B. XXV. 3500.

Jodoniumbasen und deren Salze sind von V. Meyer 1894. B. B. XXVII. 426. 502. 1592.

Die Jodinverbindungen der aliphatisch-aromatischen Reihen hat Willgerodt im Jahre 1895 gemacht. B. B. XXVIII. 2110.

Eine neue Klasse von Jodoniumverbindungen hat ebenfalls Willgerodt unter Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf aromatische Jodidchloride im Jahre 1897 gefunden. B. B. XXX. 56. B. B. XXXI. 1915.

Teil I.

Ueber Jodoso-Jodo- und Jodoniumverbindungen des m-Jodnitrobenzols.

Darstellung des m-Jodnitrobenzols.

Das m-Jodnitrobenzol wird aus m-Nitroanilin gewonnen durch Ersatz der Amidogruppe gegen eine Diazogruppe und Austausch derselben gegen Jod.

Die Diazotierung des m-Nitroanilins habe ich sowohl in schwefelsaurer, als auch in salzsaurer Lösung vorgenommen und hierbei gefunden, dass die Reaktion in salzsaurer Lösung viel glatter vor sich geht und eine weit bessere Ausbeute lieferte. Beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung muss sehr sorgfältig gekühlt werden, man darf auch die Nitritlösung nur sehr langsam hinzufügen, und schliesslich ist noch die Schwerlöslichkeit des schwefelsauren m-Nitroanilins ein

Umstand, der die Anwendung dieser Lösung ungünstig macht.

Für die beste Darstellungsmethode halte ich die folgende:

Zu 30 gr fein gepulvertem m-Nitroanilin werden 150 ccm H Cl (conc) und darauf 500—600 ccm H_2O gegeben; wenn ziemlich alles in Lösung gegangen ist, trägt man eine reichliche Menge zerkleinertes Eis ein; während nun das Ganze mit einer Turbine gut durchgerührt wird, wobei die Temperatur des Gemisches auf — 7° fällt, lässt man eine Lösung von 15 gr $NaNO_2$ in 50 ccm H_2O hinzulaufen, und zwar so, dass die Operation nach ungefähr 15 Minuten beendigt ist.

Dann trägt man noch ein paar grössere Eisstücke ein, lässt hierauf $2^1/_2$—3 Stunden stehen und versetzt nun das Reaktionsprodukt langsam und unter Umrühren mit einer Lösung von 50 gr Jodkalium in 100 ccm H_2O. Nach mehreren Stunden setzt sich das m-Jodnitrobenzol, verunreinigt durch etwas Harz, zu Boden.

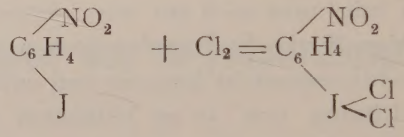
Die Flüssigkeit wird abgegossen und die feste Masse in einen Kolben von etwa 2 Ltr. Inhalt gebracht. Man giebt, um freies Jod zu binden, etwas Natronlauge hinzu und treibt dann das m-Jodnitrobenzol mit Wasserdampf über.

Die Ausbeute an reinem m-Jodnitrobenzol beträgt 40 gr, entsprechend 74% der Theorie.

m-Nitrophenyljodidchlorid.

Diese Verbindung ist schon von Willgerodt dargestellt worden.[1]) Willgerodt erhielt das m-Nitrophenyljodidchlorid durch Einleiten von trockenem Chlorgas in eine gekühlte Lösung von m-Jodnitrobenzol in Eisessig oder besser Chloroform. Es fällt dabei in schönen goldglänzenden Blättchen aus.

Die Reaktion beruht darauf, dass das einwertige Jod dreiwertig wird, und dass dasselbe nun seine zwei freien Valenzen mit zwei Atomen Chlor sättigt.



Das m-Nitrophenyljodidchlorid wird vom Eisessig abfiltriert, mit etwas Aether gewaschen und auf einer porösen Thonplatte getrocknet.

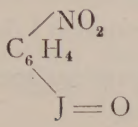
Frisch dargestellt, zersetzt sich das Jodidchlorid bei 100—102° unter starkem Aufschäumen.

Dieses Jodidchlorid ist wie die bisher bekannten Jodidchloride ziemlich unbeständig. Man kann es nicht längere Zeit aufbewahren, weil es schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlor abgibt.

---

[1]) B. B. XXVI 1312.

m-Nitrojodosobenzol.

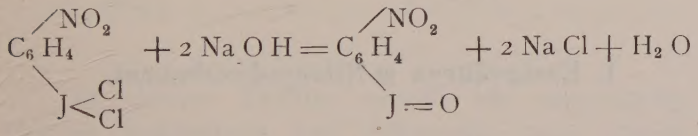


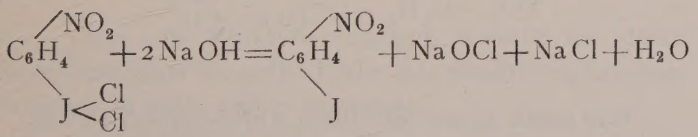
Nach der gewöhnlichen Methode erhält man die Jodosoverbindung durch Zusammenreiben des Jodidchlorids mit Natronlauge.

Man lässt einige Stunden stehen, filtriert und trocknet das Produkt auf Thon.

Die Jodosoverbindung wird durh mehrmaliges Waschen mit Aether vom m-Jodnitrobenzol gereinigt.

Die Bildung der Jodosoverbindung und die Zurückbildung des m-Jodnitrobenzols vollziehen sich nach folgenden zwei Reaktionen:





Die Jodosoverbindung besitzt den für die Jodosoverbindungen so charakteristischen Geruch. Man kann diesen Geruch am besten so wahrehmen, dass man zwischen den mit Alkohol befeuchteten Fingern eine

geringe Menge der Substanz so lange reibt, bis der Alkohol verdunstet ist, die Finger besitzen dann stundenlang den eigentümlichen Geruch.

Das m-Nitrojodosobenzol stellt ein gelblich weisses Pulver dar, das in neutralen Lösungsmitteln unlöslich ist.

In Schmelzpunktröhrchen zersetzt es sich beim Erhitzen bei 190—195°.

Mit Säuren bildet das m-Nitrojodosobenzol Salze, die gegen H_2O unbeständig sind, indem wieder die Säure frei wird, und eine saure Reaktion veranlasst.

Salze des m-Nitrojodosobenzols.

I. Essigsaures m-Nitrojodosobenzol.

$$NO_2 - C_6H_4 - J < \begin{matrix} OOC \cdot CH_3 \\ OOC \cdot CH_3 \end{matrix}$$

Man erhält dieses Salz durch Auflösung der Jodosoverbindung in Eisessig und Verdunstenlassen der Lösung an der Luft.

Das essigsaure m-Nitrojodosobenzol krystallisiert in langen, schwach gelblich gefärbten monoklinen Prismen, die den Schmelzpunkt 150—155° besitzen.

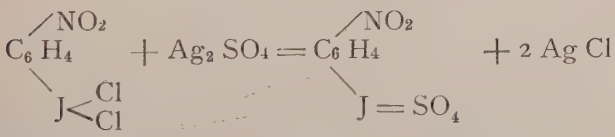
II. Versuche zur Darstellung des schwefelsauren Salzes.

Weder durch Behandeln der Jodosoverbindung mit H_2SO_4 in der Kälte noch in der Wärme konnte ich das Salz erhalten.

In der Wärme ging die Jodosoverbindung in die entsprechende Jodoverbindung über, was auch zu erwarten war.

Es musste deshalb ein anderer Weg eingeschlagen werden.

Zunächst suchte ich die Umsetzung durch Behandeln des Jodidchlorids mit Silbersulfat zu bewirken.



Zu diesem Zwecke verrieb ich aequivalente Mengen Jodidchlorid und Silbersulfat unter Zusatz von etwas H_2O.

Dass eine Reaktion stattfand, konnte ich daran bemerken, dass die gelbe Farbe des Reaktionsgemisches langsam in eine weisse überging.

Nachdem keine Farbenveränderung mehr stattfand, zog ich die Masse mit heissem H_2O aus, filtrierte ab und liess krystallisieren.

Es schied sich ein jodosoähnliches, gelblich gefärbtes Produkt aus, das mit Chlorbarium Reaktion auf Schwefel-

säure gab; beim Titrieren aber mit $^1/_{10}$ N. Natriumthiosulfatlösung auf ausgeschiedenes Jod in einer mit Essigsäure versetzten Jodkaliumlösung lieferte das Salz einen viel zu geringen Gehalt an aktivem Sauerstoff.

Das Salz hatte sich also beim Behandeln mit dem heissen Wasser teilweise zersetzt.

Ich machte jetzt Versuche, das Salz mit verschiedenen anderen Lösungsmitteln auszuziehen, aber leider ohne Erfolg.

Schliesslich digerierte ich die Masse mit grösseren Mengen H_2O unter Zusatz von etwas Schwefelsäure bei etwa 35° und bekam aus der Lösung ein Präparat, das beim Titrieren einen etwas höheren Gehalt an aktivem Sauerstoff lieferte. Das Salz hat den Schmelzpunkt 156—157° unter Zersetzung.

III. Umsetzung des m-Nitrobenzoljodidchlorids mit anderen Silbersalzen.

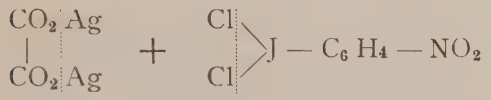
Ich versuchte nun die Umsetzung des Jodidchlorids mit anderen Silbersalzen und zwar mit arsenigsaurem und arsensaurem Silber, phosphorsaurem und oxalsaurem Silber.

Bei allen Versuchen konnte man infolge der deutlichen Farbenveränderung bemerken, dass eine Reaktion stattgefunden hatte.

Leider musste ich diese Versuche aufgeben, weil ebenfalls hier kein richtiges Lösungsmittel aufzufinden war.

Beim Behandeln des Jodidchlorids mit oxalsaurem Silber spaltet sich Kohlensäure ab. Hierbei bildet sich das m-Jodnitrobenzol vom Schmelzpunkt 37° zurück.

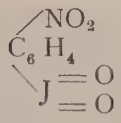
Die Umsetzung vollzieht sich nach der Gleichung:



$$= 2\,CO_2 + 2\,AgCl + C_6H_4 . NO_2 . J.$$

---

m-Nitrojodobenzol.

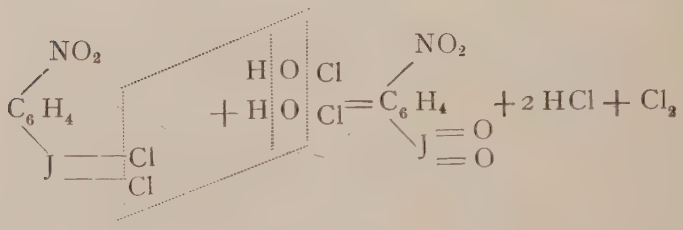


Das m-Nitrojodobenzol erhält man in guter Ausbeute, wenn man das frisch dargestellte Jodidchlorid mit unterchloriger Säure und unterchlorigsaurem Calcium mehrere Stunden mit der Turbine durcheinander rührt.

Die Reaktion ist beendigt, sobald die Masse vollständig weiss geworden ist.

Das Gemisch von unterchloriger Säure und unterchlorigsaurem Calcium stellt man dar durch unvollständiges Ausfällen des Calciums aus einer Chlorkalklösung mit Kohlensäure.

Die Bildung des m-Nitrojodobenzols vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Die entstandene Salzsäure zerlegt wieder das unterchlorigsaure Calcium in unterchlorige Säure und Chlorcalcium.

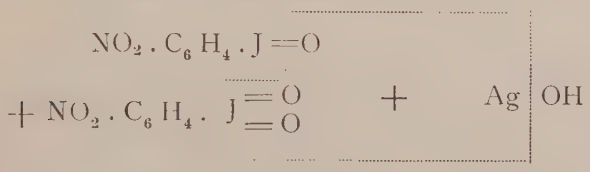
$$Ca(OCl)_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + 2\,HOCl.$$

Ein Teil des m-Nitrojodobenzols geht in Lösung und krystallisiert beim Stehenlassen in langen glänzenden Nadeln aus, die bei 215° mit Knall explodieren.

Beim Titrieren wurden
11,20% aktiver Sauerstoff
statt 11,39%
gefunden.

Die m-Dinitro-diphenyljodoniumhydroxydbase.

Diese Base wird am besten erhalten durch Umsetzung des m-Nitrojodosobenzols und des m-Nitrojodobenzols mit frisch gefälltem Silber nach der Gleichung:



$$NO_2 . C_6 H_4 . J{=}O$$
$$+\ NO_2 . C_6 H_4 . J(=O)=O \quad + \quad Ag\,|\,OH$$

$$= NO_2 . C_6 H_4 - \overset{III}{J}(OH) - C_6 H_4 . NO_2 + Ag J O_3$$

Ich verfuhr folgendermassen:

6 gr $Ag NO_3$ wurden mit Kaliumhydroxyd gefällt, gut ausgewaschen und mit 8 gr m-Nitrojodosobenzol, 8,5 gr m-Nitrojodobenzol und 200 gr H_2O einen Tag lang mit der Turbine gut durchgerührt.

Hierbei trat ein deutlicher Geruch nach Nitrobenzol auf.

Die wässrige Lösung der Base gab mit Eisensalzen Niederschläge.

Es ist mir nicht gelungen, die Base krystallisiert zu erhalten. Beim Eindampfen der Lösung entsteht eine syrupförmige Masse, die nicht zum Krystallisieren zu bringen war.

Salze der m-Dinitro-diphenyljodonium-hydroxydbase.

I. m-Dinitro-diphenyljodoniumchlorid.

$$NO_2 . C_6H_4 - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{J}} - C_6H_4 . NO_2$$

fällt bei der Neutralisation der wässrigen Lösung der Base mit HCl als ein schneeweisses Pulver nieder. Es wird abfiltriert und mit H_2O ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Das Chlorid ist in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in warmem Wasser, etwas leichter in warmem verdünnten Alkohol, fällt aber bei Zusatz von etwas HCl wieder aus.

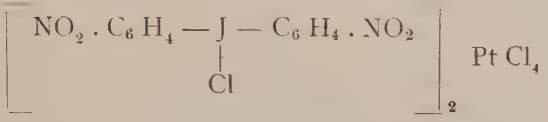
Es zeigt also mit dem Bleichlorid eine auffallende Aehnlichkeit.

Es krystallisiert in kleinen weissen Nädelchen, die den Schmelzpunkt 214° (uncorr.) besitzen.

Halogenbestimmung:

0,1622 gr Substanz gaben:
0,1500 gr (Ag J. + Ag Cl)
entsprechend 39,72% (J + Cl)
Berechnet sind: 39,39% (J + Cl).

II. m-Dinitro-diphenyl-jodoniumchloridplatin-doppelsalz.



Wenn man die Lösung des Chlorids in erwärmtem verdünnten Alkohol mit Platinchlorid und etwas HCl versetzt, krystallisiert das Platindoppelsalz in kleinen dunkelbraunen, goldglänzenden Nadeln aus, die sich beim Trocknen zusammenballen und dann fast wie Blättchen aussehen.

Das Platinchloriddoppelsalz hat den Schmelzpunkt 196—197° unter Zersetzung.

Platinbestimmung.

0,1825 gr Substanz ergaben:
0,0308 gr Pt.

entsprechend 16,85% Pt.
Berechnet sind: 16,95% Pt.

III. m-Dinitro-diphenyl-jodoniumjodid.

fällt aus der Lösung der Jodoniumhydroxydbase durch Zusatz von Jodkaliumlösung als ein gelbliches Pulver aus.

Die Lösung der Jodonium hydroxydbase enthält stets etwas jodsaures m-Nitro-diphenyljodonium. Man thut deshalb am besten dieses Salz erst mit schwefliger Säure zu reduzieren, wodurch es als Jodid ausgefällt wird. Erst dann versetzt man die Hauptmenge mit Jodkalium.

Die Einwirkung der schwefligen Säure beruht also auf folgender Reaktion:

$$NO_2 . C_6 H_4 - \underset{O_3 J}{J} - C_6 H_4 . NO_2 + 3 H_2 SO_3$$

$$= NO_2 . C_6 H_4 - \underset{J}{J} - C_6 H_4 . NO_2 + 3 H_2 SO_4$$

Das Jodid hat den Schmelzpunkt 130,5% unter Zersetzung.

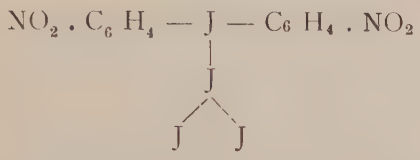
Jodbestimmung:

Eine quantitative Jodbestimmung nach Carius gab folgendes Resultat:

0,2210 gr Substanz lieferten
0,2075 gr Ag J

entsprechend 50,71% J
Berechnet sind: 50,95% J

IV. m-Dinitro-diphenyl-jodoniumperjodid.



Dieser interressante Körper entsteht dadurch, dass das zuvor einwertige Jod dreiwertig wird und zwei Atome Jod addiert.

Das m-Nitro-diphenyl-jodoniumperjodid wird erhalten durch Kochen des trocknen Jodids mit alkoholischer Jodlösung. Man filtriert ab und aus dem Filtrat krystallisiert das Perjodid in kleinen dunkelbraunen mikroskopischen Nädelchen aus, die bei 127° unter Jodabgabe schmelzen.

Jodbestimmung.

0,1022 gr Substanz ergaben
0,1272 gr Ag J
entsprechend 67,22% J
Berechnet sind 67,52% J

V. m-Dinitro-diphenyl-jodoniumbromid.

fällt durch Zugabe von Bromwasserstoffsäure zu der wässrigen Lösung der Hydroxydbase als ein weisses

Pulver aus. Es ist in Alkohol und Wasser kaum löslich. Das Bromid schmilzt unter Zersetzung bei 183—184°.

Halogenbestimmung.

Eine Halogenbestimmung nach Carius ergab folgende Resultate:

0,1935 gr Substanz ergaben
0,1815 gr (Ag Br + Ag J)

entsprechend 45,90%
Berechnet sind: 45,87% (J + Br.)

VI. m-Dinitro-diphenyl-jodoniumnitrat.

$$NO_2 . C_6 H_4 - \underset{\displaystyle NO_3}{\underset{|}{J}} - C_6 H_4 . NO_2$$

fällt aus der Basenlösung durch Zusatz von Salpetersäure vollkommen weiss aus, löst sich beim Erwärmen der Flüssigkeit wieder auf und krystallisiert aus der Lösung in kleinen weissen Nädelchen, die den Schmelzpunkt 194° besitzen.

Eine Stickstoffbestimmung des Nitrats lieferte folgende Resultate:

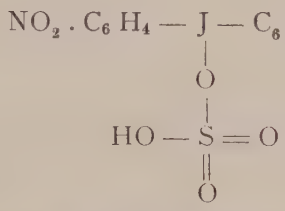
0,1020 gr Substanz ergaben:
v = Volumen N = 9,0 ccm
h = Barometerstand = 735 mm
t = Temperatur = 15°
w = Tension des Wasserdampfes bei 15° in mm Hg = 12,7.

Hieraus berechnet sich nach der Gleichung:

$$\frac{100 \cdot v\,(h - w)}{0{,}1020 \cdot 760\ (1 + 0{,}00367\,t)} \cdot 0{,}001256 = 9{,}98\%\,N$$

Berechnet sind 9,73% N.
Gefunden 9,98% N

VII. Primäres m-Dinitro-diphenyl-jodoniumsulfat.



entsteht durch Neutralisieren der wässerigen Lösung der Base mit Schwefelsäure.

Aus der eingedampften Lösung krystallisierte das Salz in weissen durchsichtigen Nädelchen, die den Schmelzpunkt 168,5° besitzen. Das Salz ist im Wasser sehr leicht löslich.

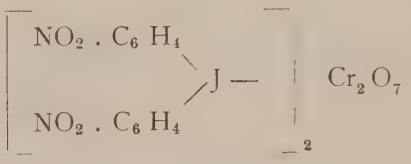
Schwefelsäurebestimmung.

Die Schwefelsäurebestimmung musste in salpetersaurer Lösung mit $Ba(NO_3)_2$ gemacht werden, weil $BaCl_2$ sofort den Niederschlag des schwerlöslichen Jodoniumchlorids erzeugt.

Die Bestimmung ergab folgende Resultate:

0,2342 gr Substanz ergab
0,1188 gr $BaSO_4$
entsprechend 17,01% SO_3
Berechnet sind 17,14% SO_3

VIII. m-Dinitro-diphenyl-jodoniumpyrochromat.



fällt beim Versetzen der Lösung der Base mit Kaliumdichromatlösung als ein dunkelgelbes Pulver aus. Das Salz wird schnell abfiltriert und mit H_2O gut ausgewaschen.

In Schmelzpunktröhrchen erhitzt explodiert es bei 163°.

Chrombestimmmung.

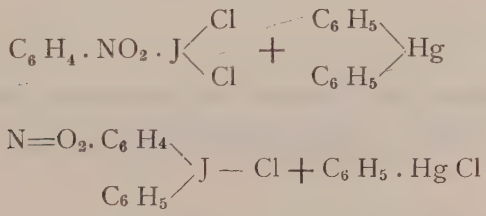
0,3004 gr Substanz ergaben
0,0626 gr Cr_2O_3

entsprechend 14,31% Cr.
Berechnet sind 14,60% Cr.

Umsetzung des m-Nitro-diphenyljodidchlorids mit Quecksilberdiphenyl.

I. Bildung des Phenyl-m-Nitrobenzol-jodoniumchlorids.

Wenn man die Umsetzung in der Kälte vornimmt, geht die Reaktion nach folgender Gleichung vor sich:



6 gr m-Nitrobenzoljodidchlorid werden in einem Mörser mit 7 gr Quecksilberdiphenyl unter Zusatz von etwas H_2O gut zusammengerieben und dann 4—5 Stunden lang mit der Turbine durchgerührt.

Das gebildete Chlorid geht dabei in Lösung, das Phenylquecksilberchlorid bleibt aber unlöslich zurück.

Man filtriert vom gebildeten Phenylquecksilberchlorid ab und dampft auf dem Wasserbade zur Trockene ein, nimmt den Rückstand mit Alkohol auf, filtriert und lässt krystallisieren.

Das Phenyl-m-nitrobenzoljodoniumchlorid krystallisiert dabei in kleinen weissen Nädelchen aus, die bei 170—172° schmelzen.

Wenn man aber die wässerige Lösung des Chlorids langsam an der Luft verdunsten lässt, krystallisiert das Salz in kleinen runden Warzen aus.

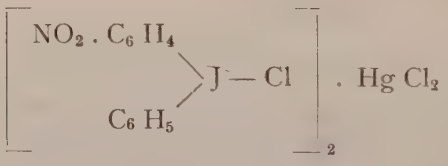
Chlorbestimmung.

Die Substanz wurde in viel Alkohol gelöst, mit HNO_3 versetzt und mit Silbernitrat gefällt.

0,5016 gr Substanz gaben
0,2480 gr Ag Cl

entsprechend 9,71% Cl
Berechnet sind 9,81% Cl.

II. Bildung des Phenyl-m-Nitrobenzoljodonium-chloridquecksilberdoppelsalzes.



Wenn man m-Nitrobenzoljodidchlorid und Quecksilberdiphenyl unter Zusatz von H_2O auf dem Dampfbade $^1/_2$ Stunde lang erhitzt, bildet sich immer ein Quecksilberdoppelsalz.

Dasselbe krystallisiert aus dem Filtrate in kleinen weissen Nädelchen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt zeigen sie den Schmelzpunkt 152°.

Wenn man die Componenten in trockenem Zustande verreibt, tritt plötzlich eine sehr heftige Reaktion

unter starkem Erwärmen ein, und man bekommt, wenn man diese Masse mit H_2O auskocht, ebenfalls das Quecksilberdoppelsalz, jedoch in sehr schlechter Ausbeute.

Das Chlorid kann man aus diesem Quecksilberdoppelsalz nicht durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff erhalten. Es bilden sich wahrscheinlich Sulfide. Wenn man nämlich das Filtrat mit Jodkaliumlösung versetzt, bekommt man keinen Niederschlag des Jodids mehr.

V. Meyer hat ebenfalls ähnliche sehr unbeständige Sulfide beobachtet. [1])

Wenn man das Quecksilber in dieser Verbindung quantitativ bestimmen will, thut man deshalb am besten, die Substanz erst durch Erhitzen mit HNO_3 im Rohr zu zerstören, weil die Sulfide sich von dem Quecksilbersulfid sehr schwer trennen lassen.

Quecksilberbestimmung:

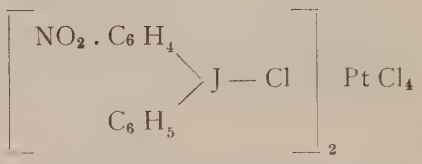
0,2708 gr Substanz gaben
0,0627 gr Hg S

entsprechend 19,97% Hg
Berechnet sind 20,16% Hg.

---

[1]) B. B. XXVII. 502.

Phenyl-m-Nitrobenzoljodoniumchloridplatin-doppelsalz.



entsteht, wenn man die wässerige Lösung des Phenyl-m-Nitrobenzoljodoniumchlorids mit Platinchlorid versetzt.

Das Doppelsalz fällt als ein fleischfarbiges krystallinisches Pulver aus.

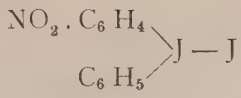
Es schmilzt bei 177° unter Zersetzung.

Eine Platinbestimmung gab fogendes Resultat:

0,1880 gr Substanz gab
0,0346 gr Pt als Glührückstand

entsprechend 18,40% Pt
Berechnet sind 18,41% Pt.

Phenyl-m-Nitrobenzoljodoniumjodid.



wird erhalten durch Fällen der wässerigen Lösung des Phenyl-m-nitrobenzoljodoniumchlorids mit Jodkaliumlösung, am besten unter Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure.

Beim Zusatz der Jodkaliumlösung bildet sich sofort ein gelber Niederschlag, der sich durch Schütteln der Flüssigkeit ähnlich zusammenballt wie Jodsilber.

Frisch gefällt hat das Jodid den Schmelzpunkt 145—146° unter Zersetzung; nachdem es aber eine Woche lang im Exsiccator aufbewahrt war, hatte es den Schmelzpunkt 137° unter Zersetzung.

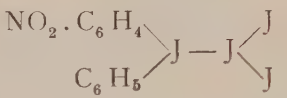
Aus Alkohol umkrystallisiert zersetzt es sich bei 153°.

Jodbestimmmung nach Carius.

0,2115 gr Substanz gaben
0,2750 gr Ag J

entsprechend 55,80% Jod
Berechnet sind 56,02% Jod.

Phenyl-m-Nitrobenzoljodoniumperjodid.



wird erhalten durch Verreiben des trockenen Jodids mit alkoholischer Jodlösung.

Durch Erwärmen geht das Perjodid in Lösung, man filtriert rasch ab und lässt krystallisieren.

Das Phenyl-m-Nitrobenzoljodoniumperjodid krystallisiert in kleinen, rotbraunen, rechtwinkligen und schräg aufeinander liegenden Täfelchen, die bei 118° unter Zersetzung schmelzen.

Halogenbestimmung.

0,1450 gr Substanz gaben
0,1930 gr Ag J

entsprechend 71,80% Jod
Berechnet sind 71,82% Jod.

Teil II.

Ueber Jodoso-Jodo- und Jodoniumverbindungen des m-Jodanilins und des m-Jodacetanilids.

Reduktion des m-Jodnitrobenzols.

$$C_6H_4 . NO_2 . J + 3\,SnCl_2 + 6\,HCl = C_6H_4NH_2 . J + 3\,SnCl_4 + 2\,H_2O$$

$$2\,C_6H_4NH_2 . J + HCl + SnCl_4 = (C_6H_4 . NH_2 . J . HCl)_2\,SnCl_4$$

$$(C_6H_4NH_2 . J . HCl)_2\,SnCl_4 + 2\,H_2S = 2\,C_6H_4NH_2 J . HCl + 4\,HCl + SnS_2$$

Acetylierung des m-Jodanilins.

$$C_6H_4NH_2 . J + CH_3COOH = C_6H_4 . J . NH . COCH_3 + H_2O$$

Die Reduktion wird am besten mit kleinen Portionen vorgenommen, man verarbeitet jedesmal 10 gr m-Jodnitrobenzol.

Man löst also in einem kleinen Erlenmeyer 50 gr $SnCl_2$ in 40 ccm conc. HCl und giebt dazu die 10 gr m-Jodnitrobenzol.

Das Gemisch wird dann etwa $^1/_2$ Stunde lang unter öfterem Umschütteln schwach erhitzt. Nun giebt man zu der Lösung ein paar Stückchen Zink zur Neutralisation der Salzsäure und zur Reduktion der letzten Teile des m-Jodnitrobenzols.

Das Zinndoppelsalz krystallisiert aus der Lösung aus. Die Ausbeute ist eine sehr gute. Man filtriert ab, löst in heissem Wasser und zerlegt das Zinndoppelsalz mit H_2S. Aus der von Schwefelzinn abfiltrierten Lösung krystallisiert das salzsaure Salz des m-Jodanilins in langen glänzenden, fast farblosen Nadeln, die bei 238° (uncorr) unter Zersetzung schmelzen.

Darstellung des m-Jodanilins aus dem salzsauren Salze.

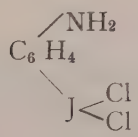
Es gelingt schlecht, das salzsaure Salz mit Natriumhydroxyd zu zerlegen und die Base mit Lösungsmitteln auszuschütteln, weil hierbei immer eine Emulsion entsteht.

Als die beste Methode erwies sich das mit Natrium hydroxyd zerlegte salzsaure Salz mittelst Wasserdampf überzutreiben.

Man bekommt dann das reine m-Jodanilin mit dem Schmelzpunkt 33°, das in kleinen weissen Nadeln krystallisiert.

Derivate des m-Jodanilins.

Anilin-m-Jodidchlorid.



Um diese Verbindung zu bekommen, löste ich das m-Jodanilin in Chloroform auf und leitete unter

guter Eiskühlung einen trockenen Chlorstrom in die Lösung. Es fiel sofort ein rosa gefärbtes Pulver aus, das sich aber sehr schnell zersetzte. Auf Thon gestrichen, färbte es sich dunkel und veränderte sich bald in eine schmierige Masse.

Ein besseres Resultat konnte auch nicht in Eisessiglösung erzielt werden.

Es ist also sehr wahrscheinlich, dass die Chloratome mit der Amidogruppe in Reaktion treten und dass dieses der Grund ist zu der Unbeständigkeit dieser Verbindung.

Aehnliche Erfahruugen hatte Willgerodt mit der entsprechenden Paraverbindung gemacht.

Wenngleich es nicht meine Aufgabe war, die bei der Zersetzung des Jodidchlorids auftretenden Produkte genauer zu untersuchen, so will ich das nicht unerwähnt lassen, dass sich das m-Jodanilin zum Teil zurückbildet, und dass es nicht unwahrscheinlich ist, dass sich eine Di-jodazoverbindung bildet.

Bei meinen späteren Versuchen schützte ich deshalb die Amidogruppe durch Acetylieren, wodurch das Jodidchlorid viel beständiger wurde, wenn auch nicht so beständig wie das Jodidchlorid von dem m-Jodnitrobenzol.

Die Jodosoverbindung von m-Jodanilin versuchte ich dadurch zu erhalten, das ich das frisch dargestellte Jodidchlorid in Natriumcarbonatlösung eintrug. Ich wählte hier $Na_2 CO_3$ statt Na OH, um eine Verseifung der acetylierten Amidogruppe zu vermeiden.

Es bildete sich ein dunkelbraunes Oel, aus dem keine Jodosoverbindung zu isolieren war.

Das Oel wurde mit Alkohol aufgenommen und mit Tierkohle gekocht. Ich filtrierte nun ab und liess krystallisieren. Es krystallisierte wieder reines m-Jodanilin aus.

Darstellung des m-Jodacetanilids.

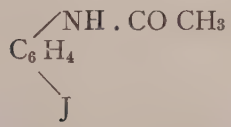
Eine Mischung von:

10 gr $C_6H_4NH_2J$ (HCl)
10 gr Essigsäureanhydrid
30 gr Eisessig
10 gr Natriumacetat (entwässertes) wurde $2^1/_2$ Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt und dann in Eiswasser gegossen, wobei das m-Jodacetanilid in fast quantitativer Ausbeute rein ausfällt.

Vollständig rein erhält man es durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol.

Es stellt so ein in langen, fast farblosen Prismen krystallisiertes Produkt dar, das den Schmelzpunkt 121° zeigt.

Analyse des m-Jodacetanilids.



Verbrennung.

0,3560 gr Substanz ergaben
0,4790 gr CO_2

entsprechend 36,70% C
und 0,1046 gr H_2O
entsprechend 3,27% H.

Die Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,5008 gr Substanz ergaben:

v = Volumen N = 24,3 ccm
h = Barometerstand = 740 mm
t = Temperatur = 19°
w = Tension des Wasserdampfes in mm Hg bei 19° = 16,3 mm.

Hieraus berechnet sich nach der Gleichung:

$$\frac{100 \cdot v\,(h - w)}{0{,}5008 \cdot 760 \cdot (1 + 0{,}00367\,t)} \cdot 0012562 = 5{,}42\%\ N$$

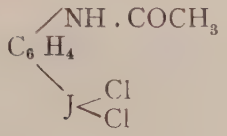
Halogenbestimmung.

0,2770 gr Substanz gaben
0,2486 gr Ag J
entsprechend 48,50% Jod.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

Berechnet:	Gefunden:
36,79% C	36,70%
3,09% H	3,27%
5,38% N	5,42%
48,61% J	48,50%
6,13% O	—
100,00%.	

Acetanilid-m-Jodidchlorid



Das m-Jodacetanilid wird in Eisessig gelöst und trockenes Chlorgas unter guter Eiskühlung eingeleitet. Das entstandene Jodidchlorid scheidet sich dabei als ein hellgelbes krystallinisches Pulver aus. Man filtriert ab, wäscht mit Eisessig und dann mit Aether.

Verschiedene Versuche, das Jodidchlorid aus Chloroformlösung zu erhalten, sind nicht gelungen. Jedesmal schied ein öliges Produkt aus, aus dem nichts krystallinisches ausgeschieden werden konnte.

Das Jodidchlorid wurde auf Thon rasch getrocknet, und das in Jodkaliumlösung ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ N. Natriumthiosulfatlösung titriert.

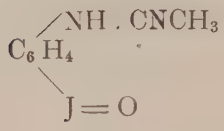
Gefunden wurde:

19,23
19,03 % Cl statt 21,39% Cl.

Dieses zeigt auf die Zersetzlichkeit der Jodidchloride, indem sie schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlor abgeben.

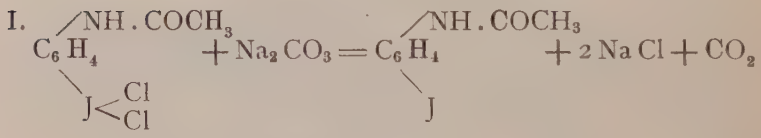
Das Acetanilid-m-Jodidchlorid hat den Schmelzpunkt 66° unter Gasentwickelung.

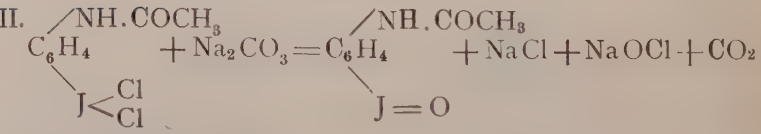
m-Jodoso-acetanilid.



Die Darstellung dieser Jodoso-Verbindung geschieht durch Umsetzung des Jodidchlorids mit Na OH oder $Na_2 CO_3$

Es kommen hierbei 2 Reaktionen in Berracht.

I. 

II. 

Man verwendet hier $Na_2 CO_3$ statt Na OH, um die verseifende Einwirkung des Natronhydrats zu vermeiden.

Die Reaktion geht sehr langsam vor sich, man beschleunigt deshalb am besten die Reaktion durch längeres Rühren mit der Turbine.

Dann filtriert man von der Jodosoverbindung ab und trocknet dieselbe auf Thon.

Das m-Jodoso-acetanilid wird durch mehrmaliges Waschen mit Aether gereinigt.

Alkohol darf zum Waschen nicht verwendet werden, da derselbe die Jodosoverbindung reduciert.

Das m Jodoso-acetanilid ist ein weisses Pulver, das in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Beim Behandeln mit Säuren bildet es Salze. Die Jodverbindung schmilzt bei 72° unter Zersetzung. Sie zeigt den Jodosogeruch und zersetzt sich bei längerem Aufbewahren.

Titration:

Die Jodosoverbindung wurde in eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von K J auf aktiven Sauerstoff titriert.

Gefunden wurden:

5,5%
5,4%
statt berechnet 5,8%.

Das m-Jodo-acetanilid

habe ich auf verschiedene Weise zu erhalten versucht. Durch Behandeln des Jodidchlorids mit unterchloriger Säure konnte ich keine Jodoprodukte bekommen: ebenso blieb ein Versuch, die Jodosoverbindung durch längeres Erhitzen bei etwa 50° in die Jodoverbindung überzuführen, ohne Erfolg. Erwärmen mit Wasser blieb ebenfalls resultatlos.

Einwirkung von Acetylensilberchlorsilber auf Acetanilid-m-Jodidchlorid.

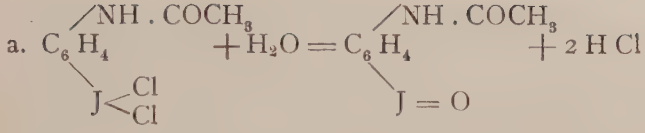
Bei dieser Umsetzung können sich voraussichtlich folgende Reaktionen vollziehen.

I.

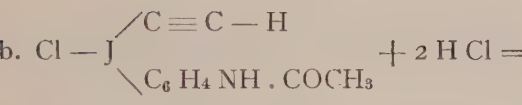
$$C_6H_4\begin{cases} NH.COCH_3 \\ J\begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases} \end{cases} + H-C\equiv C-Ag\,(Ag\,Cl) =$$

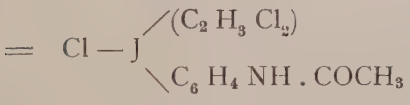
$$= Cl-J\begin{cases} C\equiv C-H \\ C_6H_4\,NH.COCH_3 \end{cases}$$

II. a.



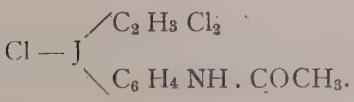
b.





Die nach der ersten Reaktion entstehende Verbindung konnte ich nicht erhalten; die Reaktion verläuft nach Gleichung II.

Dichloraethyl-m-acetamido-phenyl-jodonium-chlorid.



Wenn man 10 gr Acetanilid-m-Jodidchlorid mit Acetylensilberchlorsilber (von 10 gr Ag NO_3 dargestellt) und etwa 100 ccm H_2O mehrere Stunden mit der Turbine zusammenrührt, erhält man diesen interessanten Körper. Man filtriert ab von Ag Cl und überlässt die Flüssigkeit der freiwilligen Krystallisation.

Zur Darstellung des Acetylensilberchlorsilbers leitet man Acetylen in die ammoniakalische Lösung von Chlorsilber.

Dichloraethyl-m-acetamido-phenyl-jodoniumchlorid schmilzt bei 89—92° unter Gasentwickelung. Dieser Körper ist sehr reaktionsfähig, bildet z. B. mit Jodkalumlösung ein Jodid. Mit Silbersalzen entstehen auch Niederschläge. Leider bekam ich genannten Körper immer in sehr schlechter Ausbeute, weshalb ich auf weitere Versuche verzichten musste.

Dichloraethyl-m-acetamidophenyl-jodonium-chloridplatindoppelsalz.

$$\left[Cl - J \begin{matrix} / C_2 H_3 Cl_2 \\ \backslash C_6 H_4 NH \,.\, COCH_3 \end{matrix} \right]_2 Pt Cl_4$$

Wenn man die wässerige Lösung des Dichloraethyl-m-acedamidophenyl-jodonimchlorids langsam mit $Pt Cl_4$ versetzt, krystallisiert das Platindoppelsalz in

kleinen gelblichen Nädelchen aus, die bei 158° unter heftiger Gasentwickelung schmelzen.

Die Platinbestimmung gab folgendes Resultat:

0,2502 gr Substanz lieferten beim Glühen
0,0430 gr Pt

entsprechend 17,18% Pt
Berechnet 17,31% Pt.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. C. Willgerodt ausgeführt.

Die letzten Präparate und einige Analysen wurden in dem unter Leitung des Herrn Prof. Nietzki stehenden Laboratorium der Universität Basel gemacht.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. C. Willgerodt für die mir freundlichst gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Prof. Dr. Nietzki bin ich für sein Wohlwollen und Interesse für meine Arbeit Dank schuldig.

Basel, im Juni 1899.

E. Hjalmar Wikander.